

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 3 月 3 日
Date of Application:

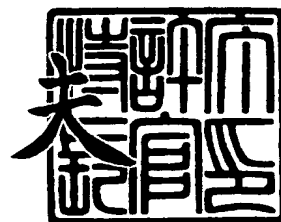
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 5 5 7 5 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 5 5 7 5 6]

出 願 人 トヨタ自動車株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 2 月 1 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 1 0 5 7 1 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 1024984

【提出日】 平成15年 3月 3日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 F01N 3/02

【発明の名称】 排気ガス浄化装置

【請求項の数】 5

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

 【氏名】 平田 裕人

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

 【氏名】 垣花 大

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

 【氏名】 矢作 秀夫

【特許出願人】

 【識別番号】 000003207

 【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100077517

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 石田 敬

 【電話番号】 03-5470-1900

【選任した代理人】

 【識別番号】 100092624

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 鶴田 準一

【選任した代理人】

【識別番号】 100123593

【弁理士】

【氏名又は名称】 関根 宣夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100082898

【弁理士】

【氏名又は名称】 西山 雅也

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008268

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0211566

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 排気ガス浄化装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電極及び絶縁性ハニカム構造体を有する P M の捕集及び燃焼を行う排気ガス浄化装置であって、前記電極が前記絶縁性ハニカム構造体中内に電界を作ること、及び前記絶縁性ハニカム構造体のハニカム壁面上に、アルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群より選択される少なくとも 1 種の金属を担持することを特徴とする、P M の捕集及び燃焼を行う排気ガス浄化装置。

【請求項 2】 電極及び絶縁性ハニカム構造体を有する P M の捕集及び燃焼を行う排気ガス浄化装置であって、前記電極が前記絶縁性ハニカム構造体中内に電界を作ること、及び前記絶縁性ハニカム構造体のハニカム壁面上に、通電によって酸素ラジカルを発生させる物質を担持することを特徴とする、P M の捕集及び燃焼を行う排気ガス浄化装置。

【請求項 3】 電極及び絶縁性ハニカム構造体を有する P M の捕集及び燃焼を行う排気ガス浄化装置であって、前記電極が前記絶縁性ハニカム構造体中内に電界を作ること、及び前記絶縁性ハニカム構造体のハニカム壁面上に、二酸化マンガンを含担することを特徴とする、P M の捕集及び燃焼を行う排気ガス浄化装置。

【請求項 4】 電極及び絶縁性ハニカム構造体を有する P M の捕集及び燃焼を行う排気ガス浄化装置であって、前記電極が前記絶縁性ハニカム構造体中内に電界を作ること、及び前記絶縁性ハニカム構造体のハニカム壁面上に、高誘電率材料を含担することを特徴とする、P M の捕集及び燃焼を行う排気ガス浄化装置。

【請求項 5】 前記電極が、前記絶縁性ハニカム構造体中を流通するガス流れの方向に非平行の電界を、前記絶縁性ハニカム構造体内に作ることを特徴とする、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の P M の捕集及び燃焼を行う排気ガス浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、内燃機関等からの排気ガスの浄化装置に関するものであって、特にディーゼルエンジンから排出される粒子状物質（パティキュレート：以下「PM」という。）を除去するための排気ガス浄化装置に関する。

【0002】**【従来の技術】**

ディーゼルエンジンは、自動車、特に大型車に多く搭載されているが、近年特にその排気ガス中の窒素酸化物、一酸化炭素、炭化水素等とともに、PMの排出を低減することが強く望まれている。そのため、エンジンの改良又は燃焼条件の最適化等により根本的にPMを低減する技術開発とともに、排気ガス中のPMを効率的に除去するための技術の確立が望まれている。

【0003】

排気ガス中のPMの除去のためには一般に、セラミックスハニカム製フィルター、合金製フィルター及びセラミックス繊維製フィルターが用いられている。しかしながらこれらの手法では使用時間が経過するにつれ、捕集された粒状物質によりフィルターが目詰まりを起こし、通気抵抗が増加し、エンジンに負担をかける結果となる。また、ナノサイズPMは基材連通孔での物理的衝突捕集を逃れて捕集されない場合がある。また、従来のフィルターでPMを捕集した場合であっても、排気熱のみの作用によってはPMの十分な酸化除去は期待できない。

【0004】

更にディーゼルエンジンの排気ガス浄化装置として、従来から放電を利用した装置が知られている。例えば特許文献1には、ニードル電極と偏向電極とを囲んで配置した捕集電極を備え、電極間の放電によりディーゼルエンジン排気中のPMを帯電させて、PMを捕集電極に捕集する装置が開示されている。しかし、この装置は、PMの捕集を行うのみであって、PMを積極的に燃焼除去する装置ではなく、捕集したPMの処理が別途必要であり、この装置にPMの燃焼除去効果を期待することはできない。これは、金属捕集電極上にPMを堆積させた場合には、捕集部自体の高い導電性によりPMに電流が流れず、PMを通電燃焼させることができないことから明らかである。

【0005】

また同様に、例えば特許文献2では、電極間に絶縁性のペレットを配置した装置も開示されている。しかしこの装置では、単に安全性のために反応炉ヘッドと電源装置とを近接させ、好ましくはアースした導電室に納めることを意図しているのみである。従って電極間の絶縁性ペレットに電界を印加してはいるが、PMの捕集及び燃焼のためにこの電界を有効に利用してはいない。

【0006】

また更に、例えば特許文献3では、白金族金属及びアルカリ土類金属酸化物の混合物を含む触媒をディーゼルパティキュレートフィルターを使用して、ディーゼルエンジン排気ガス中のPM燃焼を促進することが開示されている。しかしながら、この文献ではディーゼルパティキュレートフィルターに電圧を印加することの利益を認識しておらず、また白金族金属及びアルカリ土類金属酸化物の混合物を含む触媒を、電圧の印加を伴って使用してその効果を更に改良できることを認識していない。

【0007】**【特許文献1】**

特許2698804号公報

【特許文献2】

特公表2001-511493号公報

【特許文献3】

特開昭60-235620号（特公平7-106290号）公報

【0008】**【発明が解決しようとする課題】**

すなわち、従来技術の放電を利用した排気ガス浄化装置又は特定の触媒を電圧の印加を伴わずに利用した排気ガス浄化装置は、PMの燃焼除去に関してはきわめて不十分であり、PMの捕集についても十分なものではない。従ってディーゼルエンジン等から排出される排気ガス中のPMの捕集及び燃焼除去効率を高める必要があった。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記問題点を解決して排気ガス中のPMの効果的な燃焼除去を実現するための排気ガス浄化装置に関する。ここでこの排気ガス浄化装置は、電極及び絶縁性ハニカム構造体を含むPMの捕集及び燃焼を行う排気ガス浄化装置であって、電極が絶縁性ハニカム構造体中内に電界を作ること、及び絶縁性ハニカム構造体のハニカム壁面上に、アルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群より選択される少なくとも1種の金属を担持することを特徴とする。

【0010】

本発明のこの特徴によれば、絶縁性ハニカム構造体のハニカム壁面に堆積したPMの燃焼が促進される。特に原理には限定されないが、これは、担持したアルカリ金属元素やアルカリ土類金属元素が、排気ガス中のNO_xを吸蔵して硝酸塩を形成し、(1) 通電によってこの硝酸塩から放出される酸化能の高いNO₂等、(2) 形成された硝酸塩と排気ガス中の水蒸気との反応によって生成する硝酸イオン、及び／又は(3) 排気熱で融解する比較的低融点の硝酸塩(PMとの接触性を改良)によって、PMの燃焼除去が促進されることによると考えられる。

【0011】

また本発明は、電極及び絶縁性ハニカム構造体を含む、PMの捕集及び燃焼を行う排気ガス浄化装置であって、電極が絶縁性ハニカム構造体中内に電界を作ること、及び絶縁性ハニカム構造体のハニカム壁面上に、通電によって酸素ラジカルを発生させる材料、例えば12CaO・7Al₂O₃を担持することを特徴とする排気ガス浄化装置に関する。

【0012】

本発明のこの特徴によれば、絶縁性ハニカム構造体のハニカム壁面に堆積したPMの燃焼が促進される。特に原理には限定されないが、これは、通電によってこの材料から放出される酸化能の強い酸素ラジカルがPMの燃焼除去を促進することによると考えられる。

【0013】

また本発明は、電極及び絶縁性ハニカム構造体を含む、PMの捕集及び燃焼を行う排気ガス浄化装置であって、電極が絶縁性ハニカム構造体中内に電界を作る

こと、及び絶縁性ハニカム構造体のハニカム壁面上に、二酸化マンガンを担持することを特徴とする排気ガス浄化装置に関する。

【0014】

本発明のこの特徴によれば、絶縁性ハニカム構造体のハニカム壁面に堆積したPMの燃焼が促進される。特に原理には限定されないが、これは、絶縁性ハニカム構造体内の電界によって生ずる放電がオゾンが発生させ、このオゾンが MnO_2 上で分解することによって得られる酸化能の強い酸素ラジカルが、PMの燃焼除去を促進することによると考えられる。

【0015】

また本発明は、電極及び絶縁性ハニカム構造体を含む、PMの捕集及び燃焼を行う排気ガス浄化装置であって、電極が絶縁性ハニカム構造体中内に電界を作ること、及び絶縁性ハニカム構造体のハニカム壁面上に、高誘電率材料、例えばチタン酸バリウム及びチタン酸ストロンチウムのような強誘電体材料を担持することを特徴とする排気ガス浄化装置に関する。本明細書の記載において「高誘電率材料」とは、絶縁性ハニカム構造体を構成する絶縁性材料と比較して、この排気ガス浄化装置の使用温度、例えば250℃の温度における静的比誘電率（すなわち一定電圧での比誘電率）が10倍よりも大きい材料を言う。尚、絶縁性ハニカム構造体を構成する絶縁性材料として一般に使用されるコージェライトの比誘電率は10未満、特に4～6程度である。またここでこの高誘電率材料としては、例えばこの温度における静的比誘電率が100以上、特に500以上、より特に1,000以上の材料を挙げることができる。

【0016】

本発明のこの特徴によれば、絶縁性ハニカム構造体のハニカム壁面へのPMの捕集が促進される。特に原理には限定されないが、これは高誘電率材料の効果によってハニカム構造体の帯電量が増加し、それによってPMの捕集が促進されることによると考えられる。

【0017】

本発明の1つの態様においては、電極が、ハニカム構造体中を流通するガス流れの方向に非平行の電界、特にハニカム構造体内の排気ガス流路の方向に対して

45°又は60°よりも大きい角度の電界、より特にハニカム構造体内の排気ガス流路の方向に対して垂直な電界を、ハニカム構造体内に作る。これによれば、排気ガスの流通方向と電界の効果によってクーロン力でPMが引き寄せられる方向とを異ならせることによって、ハニカム壁面へのPMの堆積を促進する。

【0018】

また本発明の1つの態様においては、ハニカム構造体内を流通するガス流れの上流方向に、放電を行う放電電極が配置されている。この実施形態によれば、放電電極への高電圧の印加により放電を起こさせ、それによってPMを予め帯電させ、ハニカム構造体による捕集効率を更に高めることができる。しかしながら、PMはハニカム構造体に達する前に任意の手段によって帯電させること若しくはハニカム構造体内の電界によって帯電させることができ、又は特別の手段を用いなくても帯電しているものであり、このPMの帯電は例えばハニカム構造体の上流又はハニカム構造体内での放電によって行うことができる。

【0019】

本発明で使用する絶縁性ハニカム構造体は、ハニカム壁面上にPMを燃焼させるための他の触媒が更に担持されていてよい。ここでこの触媒としては、Pt、CeO₂、Fe/CeO₂、Pt/CeO₂、Pt/Al₂O₃を挙げることができる。このように絶縁性ハニカム構造体のハニカム壁面上にPMを燃焼させるための他の触媒が担持されることによって、PMがハニカム壁面上に堆積したときに、PMの通電燃焼が促進される。

【0020】

本発明の装置を使用して放電を行う場合、PMをハニカム構造体上に捕集するだけでなく、放電によって排気ガス成分中に発生する活性酸素、オゾン、NO_x、酸素ラジカル、NO_xラジカル等の酸化力の強いガス成分の作用によって、捕集した排気ガス中のPMの燃焼を促進することができる。また高電圧によりプラズマを発生させてPMの捕集及び燃焼を促進することもできる。

【0021】

【発明の実施の形態】

以下では、本発明を図に示した実施形態に基づいて具体的に説明するが、これ

らの図は本発明を構成する排気ガス浄化装置の概略を示す図であり、本発明はこれらの実施形態に限定されるものではない。

【0022】

本発明の実施形態について図1を用いて説明する。ここで図1(a)は本発明の実施形態の側面図であり、図1(b)はこの実施形態の断面図である。

【0023】

図1において、10はストレートフロー型の絶縁性ハニカム構造体であり、20は線状電極であり、30は外周電極であり、40は電圧発生器であり、70は放電を行う針状電極である。この絶縁性ハニカム構造体10のハニカム壁面上には、(1) アルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群より選択される少なくとも1種の金属、(2) 通電によって酸素ラジカルを発生させる物質、(3) 二酸化マンガン、及び／又は(4) 高誘電率材料が担持されている。線状電極20と筒状外周電極30とは、絶縁性ハニカム構造体10がこれらの電極の間に配置されることにより電氣的に絶縁されている。PMを含む排気ガスは、矢印50で示すように図の左方向から右方向に流れ、外周電極30に取り囲まれた絶縁性ハニカム構造体10内の流路を通過する。但し、ハニカム構造体と電極との相対的な位置は本発明を限定するものではなく、ハニカム構造体内に電界が作られるのであれば任意の配置を使用できる。

【0024】

図1で示す排気ガス浄化装置の使用においては、電圧発生器40を作用させることにより線状電極20と筒状外周電極30との間に配置されたハニカム構造体10内に半径方向の電界60を作る。すなわち、ハニカム構造体10の流路内を流れる排気ガスの流通方向に対して横断方向に電界60を作る。この電界60によってPMはハニカム構造体10のハニカム壁面上に押し付けられ、PMの捕集が促進される。

【0025】

以下に、図1に示した本発明の排気ガス浄化装置を構成する各部について更に具体的に説明する。

【0026】

絶縁性ハニカム構造体10は、セラミックハニカム構造体、例えばコージェライト製ハニカム構造体でよい。またハニカム構造体はストレートフロー型であってもウォールフロー型であってもよいが、通気抵抗の観点からはストレートフロー型が好ましい。また、PMの捕集効率を高めるためにはウォールフロー型が好ましい。ここでこのハニカム構造体10は十分な絶縁性を有し、それによってPMよりも導電性が低いようにし、電圧を印加したときにPM自体に電流が流れてPMが通電燃焼されることを確実にすべきである。

【0027】

この絶縁性ハニカム構造体10のハニカム壁面上に、(1) アルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群より選択される少なくとも1種の金属、(2) 通電によって酸素ラジカルを発生させる物質、(3) 二酸化マンガン、及び／又は(4) 高誘電率材料を担持するために、例えばウォッシュコート等の公知の方法を使用することができる。ハニカム構造体10に担持するこれら物質の量は、担持することができる範囲内で任意に選択できる。ウォッシュコートによりハニカム構造体10の排気ガス流路表面にこれらの物質を担持した場合は、その後ハニカム構造体10を焼成することが好ましい。焼成する時の条件は、当業者により公知の条件が使用できるが、例えば450～550℃が好ましい。

【0028】

また絶縁性ハニカム構造体10の壁面上にはPMを燃焼させるための他の触媒が更に担持されていてよい。ここでこのPMを燃焼させるための触媒としては、Pt、CeO₂、Fe/CeO₂、Pt/CeO₂、Pt/Al₂O₃、又はこれらの任意の組み合わせを挙げることができる。この触媒をハニカム構造体10のハニカム壁面上に担持するために、例えばウォッシュコート等の公知の方法を使用することができる。ハニカム構造体10に担持するこの触媒の量は、担持することができる範囲内で任意に選択できる。ウォッシュコートによりハニカム構造体10の排気ガス流路表面にこの触媒を担持した場合は、その後ハニカム構造体10を焼成することが好ましい。焼成する時の条件は、当業者により公知の条件が使用できるが、例えば450～550℃が好ましい。触媒を担持した後に焼成した場合は、触媒を担持し焼成していない場合と比較してPM燃焼効率が向上する

という効果が得られる。

【0029】

線状電極 20 は、この線状電極 20 と筒状外周電極 30 との間に電圧を印加することができる材料で製造できる。その材料としては、導電性の材料や半導体等の材料を使用することができるが、なかでも金属材料が好ましい。この金属材料として、具体的には Cu、W、ステンレス、Fe、Pt、Al 等が使用でき、特にステンレスがコスト及び耐久性の点から好ましい。本発明で使用できる線状電極 20 は、金属性ワイヤが一般的であるが、中空の線状電極を使用することもできる。

【0030】

筒状外周電極 30 は、この筒状外周電極 30 と線状電極 20 との間に電圧を印加することができる材料で製造できる。そのような材料として、導電性の材料や半導体等の公知の材料を用いることができるが、金属材料が好ましく、Cu、W、ステンレス、Fe、アルミニウム等が特に好ましい。外周電極 30 は、これらの材料を金属メッシュ又は金属箔としてハニカム構造体 10 に巻き付けて作ることができ、また導電性ペーストをハニカム構造体 10 に適用して作ることができる。

【0031】

電圧発生器 40 は、パルス状又は定常の直流又は交流電圧を発生させるものでよい。線状電極 20 と筒状外周電極 30 との間の印加電圧としては、一般的には 1 kV 以上、好ましくは 10 kV 以上の電圧を使用する。印加電圧のパルス周期は、1 ms 以下、1 μ s 以下が好ましい。電圧を線状電極 20 と筒状外周電極 30 との間に印加する場合に、線状電極 20 をカソードとすることも、またアノードとすることもできるが、線状電極 20 をアノード、筒状外周電極 30 をカソードとすることが好ましい。また図 1 では外周電極 30 はアースされているが、電圧発生器 40 に接続されて線状電極 20 と反対の電圧を印加されるようにしてもよい。

【0032】

またこの実施形態においては、絶縁性ハニカム構造体 10 内を流通するガス流

れの上流方向に、放電を行う針状電極 70 が配置されている。これによれば、針状電極 70 への高電圧の印加により放電を起こさせ、それによって PM を予め帯電させ、ハニカム構造体 10 による捕集効率を更に高めることができる。この針状電極 70 は、筒状外周電極 30 との間に電圧を印加したときに安定して放電を起こすことができる導電性材料や半導体材料等で作ることができるが、Cu、W、ステンレス、Fe、Pt、Al 等の金属材料で作ることが好ましく、特にステンレスがコスト及び耐久性の点から好ましい。針状電極 70 は、その針状部分の先端部を筒状外周電極 30 に向けて配置される。針状電極 70 の針状部の数が少ないと筒状外周電極 30 との間で、均一な放電を起こさせることが難しくなるため、針状電極 70 の針状部の数はある程度以上必要である。しかしながら、排気ガス中の PM を最も良好に帯電させるように、最適化した数を実験により定めることができる。

【0033】

針状電極 70 と筒状外周電極 30 との間で放電を起こさせるため、電圧発生器 40 によって、これらの電極間に電圧を印加する。直流電圧、交流電圧、周期的な波形の電圧等を両電極間に印加することができるが、特に直流パルス電圧が、コロナ放電を良好に起こさせることができるために好ましい。直流パルス電圧を用いる場合に、印加電圧、パルス幅、パルス周期は、両電極間にコロナ放電を起こすことができる範囲で任意に選択できる。印加電圧の電圧等については、装置の設計や経済性等からの一定の制約を受ける可能性があるが、高電圧かつ短パルス周期の電圧であることがコロナ放電を良好に発生させる点から望ましい。

【0034】

以下に本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0035】

【実施例】

〔実施例 1 及び 2〕

実施例 1 及び 2 では、Pt / Al₂O₃のみからなる比較例 A の触媒と比較して、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を更に含む本発明の実施例 1 及び 2 の触媒

がPM酸化エネルギーを減少させることを明らかにする。尚、これらの実施例においては、触媒を担持した直径30mm、長さ50mmのストレートフロー型コーゼライト製ハニカム構造体（セル密度200セル/平方インチ、気孔率65%、平均孔径 $25\mu\text{m}$ ）の外周部に幅40mmのステンレス製メッシュ（SUS304製、300メッシュ）を巻きつけて外周電極を形成した。このハニカム構造体の中心にアンテナ電極付き棒状電極を固定して、試験に使用した。断面図を図2に示す。

【0036】

比較例A

ストレートフロー型コーゼライト製ハニカム構造体に Al_2O_3 粉末4.0gをウォッシュコートし、450℃で2時間焼成した後、PtをジニトロジアンミンPt水溶液を用いて吸水担持（ Al_2O_3 粉末に対して2wt%）、乾燥、450℃で2時間焼成した。

【0037】

実施例1

ストレートフロー型コーゼライト製ハニカム構造体に Al_2O_3 粉末4.0gをウォッシュコートし、450℃で2時間焼成した後、PtをジニトロジアンミンPt水溶液を用いて吸水担持（ Al_2O_3 粉末に対して2wt%）、乾燥、450℃で2時間焼成した。さらに、酢酸カリウム溶液を用いてKをハニカム構造体1個当たり0.07mol 吸水担持、乾燥、550℃で2時間焼成した。

【0038】

実施例2

ストレートフロー型コーゼライト製ハニカム構造体に Al_2O_3 粉末4.0gをウォッシュコートし、450℃で2時間焼成した後、PtをジニトロジアンミンPt水溶液を用いて吸水担持（ Al_2O_3 粉末に対して2wt%）、乾燥、450℃で2時間焼成した。さらに、酢酸バリウム溶液を用いてBaをハニカム構造体1個当たり0.07mol 吸水担持、乾燥、550℃で2時間焼成した。

【0039】

性能評価 PM捕集

内径 3 7 mm の石英管の内部に比較例 A 並びに実施例 1 及び 2 のハニカム構造体をアルミナマットを巻いて保持する。中心の棒状電極を高電圧発生器に接続し、外周電極をアースに接続した。ここに、排気量 2 4 0 0 cc の直噴ディーゼルエンジン搭載車からの排気ガスの一部 (1 0 0 L / 分) をポンプで引き込み、4 kV の電圧を印加した (投入電力約 3 W) 。ハニカム構造体の上流と下流での P M の濃度を E L P I (Electrical Low Pressure Impactor) を用いて計測し、その差を P M 浄化率とする。この値は高いほど性能が優れることを意味している。なお、エンジンの運転条件はアイドリング状態 (回転数 7 0 0 rpm) である。

【 0 0 4 0 】

性能評価 P M 酸化

P M を十分に捕集させた比較例 A 並びに実施例 1 及び 2 のハニカム構造体を取り出し、乾燥機を用いて 1 2 0 °C で 2 4 時間乾燥させた後、秤量を行いこれを初期重量とする。これらのハニカム構造体を P M 捕集の場合と同様に石英管内部に保持し、電気炉を用いて 2 5 0 °C に加熱し上流から 1 0 % の O₂ 、 1 0 0 0 ppm の N O 、 1 5 % の C O₂ 、 1 0 % の H₂ O を含むガスを流通させ棒状電極に 1 5 kV の電圧を 1 5 分間にわたって印加した後、これらのハニカム構造体を取り出し 1 2 0 °C で 2 4 時間乾燥させ秤量した。これを処理後重量とする。処理後重量と初期重量の差から P M 酸化量を算出し、この P M 酸化量で投入エネルギー (電圧 × 電流 × 時間) を割って、P M 酸化に必要なエネルギーを算出した。この値は小さいほど性能が優れている。尚、P M を熱で酸化させる場合の投入エネルギーは 2 9 0 kJ / g であった。

【 0 0 4 1 】

【表 1】

表 1 評価結果

	PM捕集効率		PM酸化エネルギー (kJ/g)
	電圧印加無し (%)	電圧印加有り (%)	
比較例 A	13	70	40
実施例 1	13	71	30
実施例 2	13	70	34

PM捕集の結果からは、電圧の印加によってPM捕集効率が改良されることが分かる。またPM酸化の結果からは、熱のみによるPM酸化と比較して、通電を利用するとPM酸化エネルギーを小さくできること、及びPt/A₁O₃の触媒のみを担持させた場合（比較例A）と比較して、本発明のアルカリ金属又はアルカリ土類金属（特にK及びBa）の担持（実施例1及び2）によってPM酸化エネルギーを更に小さくできることが分かる。

【0042】

〔実施例3及び4〕

実施例3及び4では、Pt/A₁O₃のみからなる比較例A'の触媒と比較して、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を更に含む本発明の実施例3及び4の触媒が、電圧の印加を受けたときにPMの酸化を顕著に促進させることを明らかにする。ここでは、実施例1及び2で使用したのと同様な図2において示す装置を使用して試験を行った。但し、ここではストレートフロー型コーゼライト製ハニカム構造体の代わりに、コーゼライト製ディーゼルパーティキュレートフィルター（ウォールフロー型コーゼライト製ハニカム構造体）を用いた。また比較例A'は、ストレートフロー型コーゼライト製ハニカム構造体の代わりにコーゼライト製ディーゼルパーティキュレートフィルターを用いたことを除いて、比較例Aに関して上記で示したようなものである。

【0043】

実施例 3

コーゼライト製ディーゼルパティキュレートフィルターに Al_2O_3 粉末 4.0 g をウォッシュコートし、450℃で2時間焼成した後、Pt をジニトロジアンミン Pt 水溶液を用いて吸水担持 (Al_2O_3 粉末に対して 2 wt%)、乾燥、450℃で2時間焼成した。さらに、酢酸カリウム溶液を用いて K をハニカム構造体 1 個当たり 0.07 mol 吸水担持、乾燥、550℃で2時間焼成した。

【0044】

実施例 4

コーゼライト製ディーゼルパティキュレートフィルターに Al_2O_3 粉末 4.0 g をウォッシュコートし、450℃で2時間焼成した後、Pt をジニトロジアンミン Pt 水溶液を用いて吸水担持 (Al_2O_3 粉末に対して 2 wt%)、乾燥、450℃で2時間焼成した。さらに、酢酸バリウム溶液を用いて Ba をハニカム構造体 1 個当たり 0.07 mol 吸水担持、乾燥、550℃で2時間焼成した。

【0045】

性能評価 PM酸化

比較例 A' 並びに実施例 3 及び 4 の触媒を担持した直径 30 mm、長さ 50 mm のコーゼライト製ディーゼルパティキュレートフィルター (セル密度 200 セル/平方インチ、気孔率 65%、平均孔径 25 μm) にディーゼルエンジンより排気ガスを流通させ PM を捕集した。PM を十分に捕集させたハニカム構造体を取り出し、図 2 に示すようにハニカム構造体の外周部に幅 40 mm のステンレス製メッシュ (SUS 304 製 300 メッシュ) を巻きつけて外周電極を形成し、中心に棒状電極を固定した。このハニカムを乾燥機を用いて 120℃で24時間乾燥させた後、秤量を行いこれを初期重量とする。内径 37 mm の石英管の内部に電極付きハニカムをアルミナマットを巻いて保持する。この石英管を電気炉内に配置 250℃に加熱し、上流から 10% の O_2 、1000 ppm の NO、15% の CO_2 、10% の H_2O を含むガスを流通させる。中心の電極に電圧を印加した場合と、電圧を印加しない場合に対して、ハニカム構造体を取り出し 120℃で24時間乾燥させ秤量した。これを処理後重量とする。処理後重量と初期重量の差から PM 酸化量を算出した。この値は大きいほど性能が優れている。

【0046】

【表2】

表2 評価結果

	PM酸化量		PM酸化量の増加(g)
	電圧印加無し(%)	電圧印加有り(%)	
比較例A'	0.04	0.12	0.08
実施例3	0.08	0.26	0.18
実施例4	0.07	0.23	0.16

PM酸化量の結果からは、電圧を印加すると、Pt/Al₂O₃のみからなる比較例A'の触媒ではPM酸化量が0.08g増加するだけなのに対して、アルカリ金属又はアルカリ土類金属（特にK又はBa）を更に含む本発明の実施例3及び4の触媒ではPM酸化量がそれぞれ0.18g及び0.16g増加していることがわかる。従って、その増加量の差は2倍以上であり、電圧の印加と、本発明のアルカリ金属又はアルカリ土類金属との組み合わせは、PM酸化を有意に促進させることが分かる。

【0047】

〔実施例5及び6〕

実施例5及び6では、Pt/Al₂O₃のみからなる比較例Aの触媒と比較して、通電によって酸素ラジカルを発生させる物質を含む本発明の実施例5及び6の触媒が、電圧の印加を受けたときにPMの酸化を顕著に促進させることを明らかにする。ここでは、実施例1及び2で使用したのと同じ図2において示す装置を使用して試験を行った。また比較例Aは上記で示したようなものである。

【0048】

実施例5

ストレートフロー型コージェライト製ハニカム構造体に12CaO・7Al₂O₃粉末4.0gをウォッシュコートし、450℃で2時間焼成した。

【0049】

実施例 6

ストレートフロー型コーゼライト製ハニカム構造体に $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末 4.0 g をウォッシュコートし、 450°C で 2 時間焼成した後、Pt をジニトロジアンミン Pt 水溶液を用いて吸水担持 ($12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉末に対して 2 wt%)、乾燥、 450°C で 2 時間焼成した。

【0050】

性能評価

PM 捕集及び PM 酸化についての性能評価は、実施例 1 及び 2 に関して説明したようにして行った。尚、PM を熱で酸化させる場合の投入エネルギーは 290 kJ/g であった。

【0051】

【表 3】

表 3 評価結果

	PM 捕集効率		PM 酸化エネルギー (kJ/g)
	電圧印加無し (%)	電圧印加有り (%)	
比較例 A	13	70	40
実施例 5	12	70	35
実施例 6	13	69	32

PM 捕集の結果からは、電圧の印加によって PM 捕集効率が改良されることが分かる。また PM 酸化の結果からは、熱のみによる PM 酸化と比較して、通電を利用すると PM 酸化エネルギーを小さくできること、及び Pt/ Al_2O_3 の触媒のみを担持させた場合と比較して、本発明の通電によって酸素ラジカルを発生させる物質 (特に $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$) を単独で又は Pt と組み合わせて担持させることによって、PM 酸化エネルギーを更に小さくできることが分かる。

【0052】

〔実施例 7 及び 8〕

実施例 7 及び 8 では、Pt / Al₂O₃のみからなる比較例 A の触媒と比較して、MnO₂ を含む本発明の実施例 7 及び 8 の触媒が、電圧の印加を受けたときに PM の酸化を顕著に促進させることを明らかにする。ここでは、実施例 1 及び 2 で使用したのと同じ図 2 において示す装置を使用して試験を行った。また比較例 A は上記で示したようなものである。

【0053】

実施例 7

ストレートフロー型コーゼライト製ハニカム構造体に MnO₂ 粉末 4.0 g をウォッシュコートし、450℃で2時間焼成した。

【0054】

実施例 8

ストレートフロー型コーゼライト製ハニカム構造体に MnO₂ 粉末 4.0 g をウォッシュコートし、450℃で2時間焼成した後、Pt をジニトロジアンミン Pt 水溶液を用いて吸水担持 (MnO₂ 粉末に対して 2 wt%)、乾燥、450℃で2時間焼成した。

【0055】

性能評価

PM 捕集及び PM 酸化についての性能評価は、実施例 1 及び 2 に関して説明したようにして行った。尚、PM を熱で酸化させる場合の投入エネルギーは 290 kJ/g であった。

【0056】

【表 4】

表 4 評価結果

	PM捕集効率		PM酸化エネルギー (kJ/g)
	電圧印加無し (%)	電圧印加有り (%)	
比較例 A	13	70	40
実施例 7	12	71	35
実施例 8	13	70	33

PM捕集の結果からは、電圧の印加によってPM捕集効率が改良されることが分かる。またPM酸化の結果からは、熱のみによるPM酸化と比較して、通電を利用するとPM酸化エネルギーを小さくできること、及びPt/Al₂O₃の触媒のみを担持させた場合と比較して、本発明のMnO₂を単独で又はPtと組み合わせて担持させることによってPM酸化エネルギーを更に小さくできることが分かる。

【0057】

〔実施例 9 及び 10〕

実施例 9 及び 10 では、Pt/Al₂O₃からなる比較例 A の触媒のみを担持させたハニカム構造体と比較して、高誘電率材料を更に担持させた本発明の実施例 9 及び 10 のハニカム構造体が、電圧の印加を受けたときにPMの捕集を顕著に改良することを明らかにする。ここでは、実施例 1 及び 2 で使用したのと同じ図 2 において示す装置を使用した。また比較例 A は上記で示したようなものである。

【0058】

実施例 9

ストレートフロー型コージェライト製ハニカム構造体にAl₂O₃粉末とBaTiO₃粉末 1 : 1 混合物 4.0 g をウォッシュコートし、450℃で2時間焼成した後、Pt をジニトロジアンミンPt 水溶液を用いて吸水担持 (BaTiO₃

粉末に対して2wt%)、乾燥、450℃で2時間焼成した。

【0059】

実施例10

ストレートフロー型コーセライト製ハニカム構造体に Al_2O_3 粉末と $SrTiO_3$ 粉末1:1混合物4.0gをウォッシュコートし、450℃で2時間焼成した後、PtをジニトロジアンミンPt水溶液を用いて吸水担持($SrTiO_3$ 粉末に対して2wt%)、乾燥、450℃で2時間焼成した。

【0060】

性能評価

PM捕集及びPM酸化についての性能評価は、実施例1及び2に関して説明したようにして行った。尚、PMを熱で酸化させる場合の投入エネルギーは290kJ/gであった。

【0061】

【表5】

表5 評価結果

	PM捕集効率		PM酸化エネルギー(kJ/g)
	電圧印加無し(%)	電圧印加有り(%)	
比較例A	13	70	40
実施例9	13	79	48
実施例10	13	78	51

PM捕集の結果からは、電圧の印加によってPM捕集効率が改良されること、及び本発明の担持された高誘電率材料(特に $BaTiO_3$ 及び $SrTiO_3$)と電圧の印加との組み合わせがPM捕集効率を改良を更に改良することが分かる。またPM酸化の結果からは、熱のみによるPM酸化と比較して、通電を利用するとPM酸化エネルギーを小さくできることが分かる。

【0062】

【発明の効果】

本発明の装置によれば、絶縁性ハニカム構造体のハニカム壁面上に、（１）アルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群より選択される少なくとも１種の金属、（２）通電によって酸素ラジカルを発生させる物質、（３）二酸化マンガン、及び／又は（４）高誘電率材料を担持することによって、PMの捕集効率を改良し、及び／又はPM酸化エネルギーを小さくすることができる。また、排気ガスの流通方向と、電界の効果によってPMが引き寄せられる方向とを異ならせること、及び／又はPMを予め帯電させることによって、ハニカム壁面へのPMの堆積を促進する。

【図面の簡単な説明】**【図 1】**

本発明の第 1 の実施態様を表す側面図及び断面図である。

【図 2】

実施例で使用した本発明の実施態様を表す断面図である。

【符号の説明】

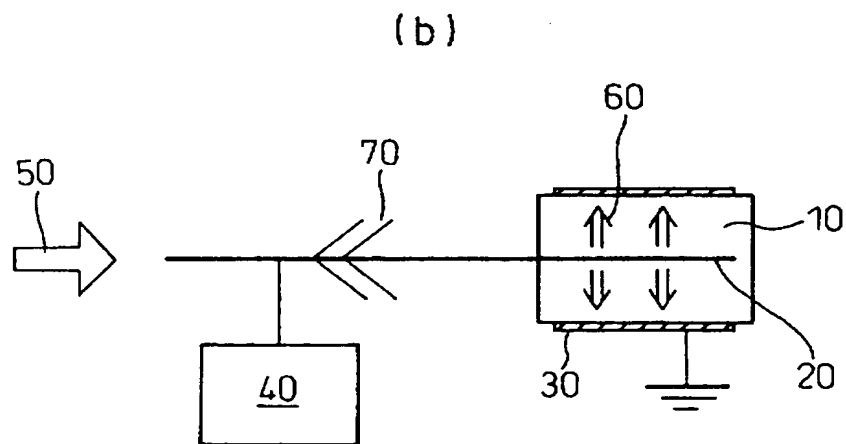
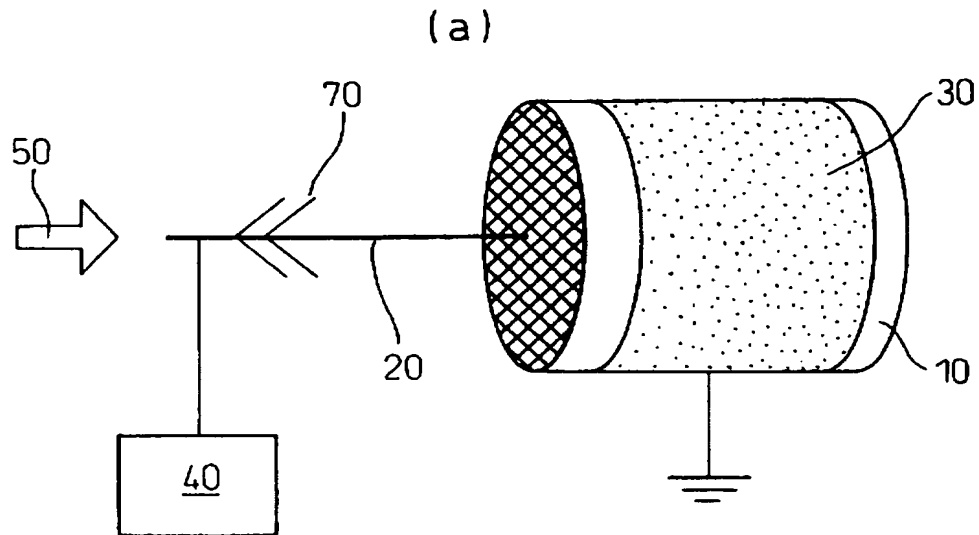
- 1 0…絶縁体ハニカム構造体
- 2 0…線状電極
- 3 0…外周電極
- 4 0…電圧発生器
- 5 0…PM含有排気ガス
- 6 0…電界の方向
- 7 0…針状電極

【書類名】

図面

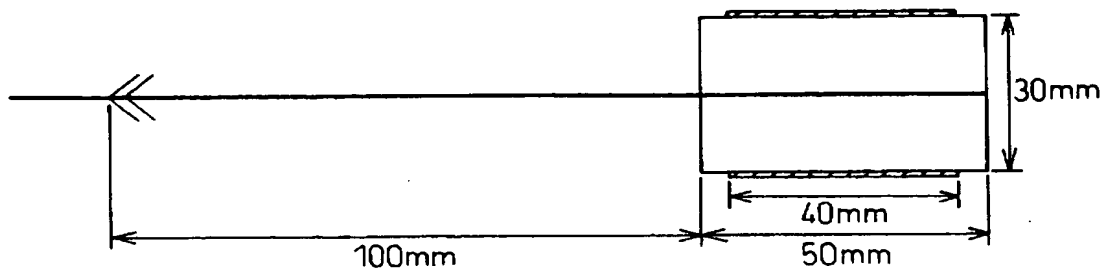
【図 1】

図 1



【図 2】

図 2



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 内燃機関等からの排気ガスの浄化装置であって、特にディーゼルエンジンから排出される粒子状物質を除去する排気ガス浄化装置を提供する。

【解決手段】 電極（20，30）及び絶縁性ハニカム構造体（10）を含む、パティキュレートの捕集及び燃焼を行う排気ガス浄化装置とする。ここでこの排気ガス浄化装置は、電極が絶縁性ハニカム構造体中内に電界を作ること、及びこの絶縁性ハニカム構造体10のハニカム壁面上に、（1）アルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群より選択される少なくとも1種の金属、（2）通電によって酸素ラジカルを発生させる物質、（3）二酸化マンガン、及び／又は（4）高誘電率材料が担持されていることを特徴とする。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 0 5 5 7 5 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 2 0 7]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地

氏 名

トヨタ自動車株式会社